

0/524590  
JP03/103590

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

14 FEB 2003

14.08.03

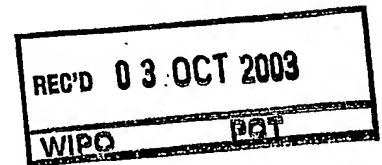
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 2 年   8 月 1 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 2 - 2 3 7 0 4 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 2 - 2 3 7 0 4 3 ]

出   願   人      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

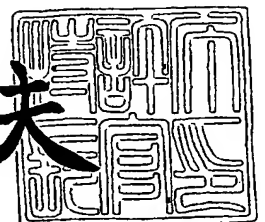


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年   9 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出 証 番 号   出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 7 6 9 8 :

【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2363

【提出日】 平成14年 8月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 1/11

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 松永 直裕

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 伊吹 俊太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止フィルム、偏光板、及び画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明支持体上に、含フッ素ポリマーを含有する低屈折率層を最外層に有する反射防止フィルムにおいて、

該低屈折率層中に、平均粒径が該低屈折率層の厚みの 3 0 % 以上 1 0 0 % 以下にある無機微粒子が少なくとも一種含有されていることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の反射防止フィルムが、偏光板における偏光子の 2 枚の保護フィルムのうちの一方に用いられていることを特徴とする偏光板。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の反射防止フィルムまたは請求項 2 に記載の偏光板がディスプレイの最表面に用いられていることを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射防止フィルム、該反射防止フィルムを用いた偏光板および画像表示装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

反射防止フィルムは、一般に、陰極管表示装置（C R T）、プラズマディスプレイ（P D P）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（E L D）や液晶表示装置（L C D）のようなディスプレイ装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減する様ディスプレイの最表面に配置される。

【 0 0 0 3 】

このような反射防止フィルムは、一般的には、支持体上に適切な膜厚の、支持体より低屈折率の低屈折率層を形成することにより作製できる。低い反射率を実

現するために低屈折率層にはできるだけ屈折率の低い材料が望まれる。また反射防止フィルムはディスプレイの最表面に用いられるため高い耐擦傷性が要求される。厚さ100nm前後の薄膜において、高い耐擦傷性を実現するためには、皮膜自体の強度、および下層への密着性が必要である。

#### 【0004】

材料の屈折率を下げるには、①フッ素原子を導入する、②密度を下げる（空隙を導入する）という手段があるがいずれも皮膜強度や界面の密着性が低下し、耐擦傷性が低下する方向であり、低い屈折率と高い耐傷性の両立は困難な課題であった。

#### 【0005】

ある程度の皮膜強度を高める方法として、フッ素含有ゾルゲル膜用いる方法があるが、①硬化に長時間加熱を要し、製造の負荷が大きい、② 鹼化液(アルカリ処理液)耐性が無く、TAC面を鹼化処理する場合に、反射防止フィルム製膜後にできない、などの大きな制約が発生してしまう。

#### 【0006】

一方、特開平11-189621号、同11-228631号、特開2000-313709号各公報には、含フッ素ポリマー中にポリシロキサン構造を導入することにより皮膜表面の摩擦係数を下げ耐傷性を改良する手段が記載されている。該手段は耐傷性改良に対してある程度有効であるが、本質的な皮膜強度および界面密着性が不足している皮膜に対して該手法のみでは十分な耐傷性が得られない。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、十分な反射防止性を有しながら耐傷性の向上した反射防止フィルムを提供することにある。更には、そのような反射防止フィルムを用いた偏光板やディスプレイ装置を提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意検討の結果、含フッ素ポリマーからなる低屈折率層の厚みに

対応した粒径のシリカを少なくとも1種類、低屈折率層に用いることにより、層自体の屈折率の上昇を抑えながら、しかも長時間の熱硬化や鹼化処理の制約を受けることなく、皮膜強度を飛躍的に向上できることを見出した。

本発明によれば、下記構成の反射防止フィルム、偏光板、及びディスプレイ装置が提供され、上記目的が達成される。

1. 透明支持体上に、含フッ素ポリマーを含有する低屈折率層を最外層に有する反射防止フィルムにおいて、

該低屈折率層中に、平均粒径が該低屈折率層の厚みの30%以上100%以下にある無機微粒子が少なくとも1種含有されていることを特徴とする反射防止フィルム。

2. 透明支持体と低屈折率層の間に、少なくとも一層のハードコート層を有することを特徴とする上記1に記載の反射防止フィルム。

3. 無機粒子が、シリカ微粒子であることを特徴とする上記1または2に記載の反射防止フィルム。

4. シリカ微粒子の平均粒径が、低屈折率層の厚みの35%以上80%以下であることを特徴とする上記3に記載の反射防止フィルム。

5. シリカ微粒子の平均粒径が、低屈折率層の厚みの40%以上60%以下であることを特徴とする上記3または4のいずれかに記載の反射防止フィルム。

6. 低屈折率層中に、さらに、低屈折率層の厚みの25%未満の粒径のシリカ微粒子が少なくとも1種含有されていることを特徴とする請求項3～5のいずれかに記載の反射防止フィルム。

7. 低屈折率層中に含有されているシリカ微粒子の少なくとも1種が、中空のシリカ微粒子であることを特徴とする上記3～6のいずれかに記載の反射防止フィルム。

8. 少なくとも1層のハードコート層が光拡散層であり、かつ該光拡散層が、 $0.01 \sim 0.2\%$ の範囲に、ゴニオフォトメーターの散乱光プロファイルの出射角 $0^\circ$ の光強度に対する $30^\circ$ の散乱光強度を有することを特徴とする上記2～7のいずれかに記載の反射防止フィルム。

9. 上記1～8に記載の反射防止フィルムを、偏光板における偏光子の2枚の

保護フィルムのうち的一方に用いたことを特徴とする偏光板。

10. 偏光子の2枚の保護フィルムのうち、反射防止フィルム以外のフィルムが、光学異方層を含んでなる光学補償層を有する光学補償フィルムであり、該光学異方性層がディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折率を有する層であり、該ディスコティック構造単位の円盤面が該表面保護フィルム面に対して傾いており、かつ該ディスコティック構造単位の円盤面と該表面保護フィルム面とのなす角度が、光学異方層の深さ方法において変化していることを特徴とする上記9に記載の偏光板。

11. 上記1～8に記載の反射防止フィルムまたは上記9～10に記載の偏光板を、ディスプレイの最表面に用いたことを特徴とする画像表示装置。

12. 上記9～10に記載の偏光板を少なくとも1枚有するTN、STN、VA、IPS、またはOCBのモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の実施の一形態として好適な反射防止フィルムの基本的な構成を図面を参照しながら説明する。

図1に模式的に示される断面図は、本発明の反射防止フィルムの一例であり、反射防止フィルム1は、透明支持体2、ハードコート層3、防眩性ハードコート層4、そして低屈折率層5の順序の層構成を有する。防眩性ハードコート層4には、微粒子6が分散しており、防眩性ハードコート層4の微粒子6以外の部分の素材の屈折率は1.50～2.00の範囲にあることが好ましく、低屈折率層5の屈折率は1.38～1.49の範囲にあることが好ましい。本発明においてはハードコート層は、このように防眩性を有するハードコート層でもよいし、防眩性を有しないハードコート層でもよく、1層でもよいし、複数層、例えば2層乃至4層で構成されていてもよい。また、ハードコート層は無くてもよい。従って、図1に示したハードコート層3及び防眩性ハードコート層4は必須ではないが、フィルム強度付与のためにこれらのハードコート層のいずれかが塗設されることが好ましい。低屈折率層は最外層に塗設される。

## 【0010】

本発明の低屈折率層中に、少なくとも一種類以上含有される無機微粒子について、以下に記載する。

無機微粒子の塗設量は、 $1\text{ mg/m}^2 \sim 100\text{ mg/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $5\text{ mg/m}^2 \sim 80\text{ mg/m}^2$ 、更に好ましくは $10\text{ mg/m}^2 \sim 60\text{ mg/m}^2$ である。少なすぎると、耐擦傷性の改良効果が減り、多すぎると、低屈折率層表面に微細な凹凸ができ、黒の締まりなどの外観や積分反射率が悪化する。

該無機微粒子は、低屈折率層に含有させることから、低屈折率であることが望ましい。例えば、フッ化マグネシウムやシリカの微粒子が挙げられる。特に、屈折率、分散安定性、コストの点で、シリカ微粒子が好ましい。シリカ微粒子の平均粒径は、低屈折率層の厚みの30%以上100%以下が好ましく、より好ましくは35%以上80%以下、更に好ましくは40%以上60%以下である。即ち、低屈折率層の厚みが100nmであれば、シリカ微粒子の粒径は30nm以上100nm以下が好ましく、より好ましくは35nm以上80nm以下、更に好ましくは、40nm以上60nm以下である。

シリカ微粒子の粒径が小さすぎると、耐擦傷性の改良効果が少なくなり、大きすぎると低屈折率層表面に微細な凹凸ができ、黒の締まりといった外観、積分反射率が悪化する。シリカ微粒子は、結晶質でも、アモルファスのいずれでも良く、また単分散粒子でも、所定の粒径を満たすならば凝集粒子でも構わない。形状は、球径が最も好ましいが、不定形であっても問題無い。以上シリカ微粒子について述べたことは、他の無機粒子についても適用される。

ここで、無機粒子の平均粒径はコールターカウンターにより測定される。

## 【0011】

低屈折率層の屈折率上昇をより一層少なくするために、中空のシリカ微粒子を用いることは好ましい。

また、平均粒径が低屈折率層の厚みの25%未満であるシリカ微粒子（「小サイズ粒径のシリカ微粒子」と称す）の少なくとも1種を上記の粒径のシリカ微粒子（「大サイズ粒径のシリカ微粒子」と称す）と併用することが好ましい。

## 【0012】



小サイズ粒径のシリカ微粒子は、大サイズ粒径のシリカ微粒子同士の隙間に存在することができるため、大サイズ粒径のシリカ微粒子の保持剤として寄与することができる。

小サイズ粒径のシリカ微粒子の平均粒径は、低屈折率層が 1 0 0 n m の場合、1 n m 以上 2 0 n m 以下が好ましく、5 n m 以上 1 5 n m 以下が更に好ましく、1 0 n m 以上 1 5 n m 以下が特に好ましい。このようなシリカ微粒子を用いると、原料コストおよび保持剤効果の点で好ましい。

#### 【 0 0 1 3 】

シリカ微粒子は、分散液中あるいは塗布液中で、分散安定化を図るために、あるいはバインダー成分との親和性、結合性を高めるために、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理、界面活性剤やカップリング剤等による化学的表面処理がなされていても良い。カップリング剤の使用が特に好ましい。カップリング剤としては、アルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。なかでも、シランカップリング処理が特に有効である。

上記カップリング剤は、低屈折率層の無機フィラーの表面処理剤として該層塗布液調製以前にあらかじめ表面処理を施すために用いられるが、該層塗布液調製時にさらに添加剤として添加して該層に含有させることが好ましい。

シリカ微粒子は、表面処理前に、媒体中に予め分散されていることが、表面処理の負荷軽減のために好ましい。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明の反射防止フィルムを構成するハードコート層と低屈折率層のうちの少なくとも 1 層は、その層を形成する塗布液中にオルガノシラン化合物の加水分解物／またはその部分縮合物、いわゆるゾル成分（以降このように称する）を含有することが耐擦傷性の点で好ましい。このゾル成分は、塗布液を塗布後、乾燥、加熱工程で縮合して硬化物を形成し上記層のバインダーとなる。また、該硬化物が重合性不飽和結合を有する場合、活性光線の照射により 3 次元構造を有するバインダーが形成される。

オルガノシラン化合物は、下記一般式（1）で表されるものが好ましい。

一般式(1):  $(R^{10})_m - Si(X)_{4-m}$

上記一般式(1)において、 $R^{10}$ は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。

Xは、加水分解可能な基を表し、例えばアルコキシ基(炭素数1~5のアルコキシ基が好ましい。例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる)、ハロゲン(例えばCl、Br、I等)、及び $R^2COO$ ( $R^2$ は水素原子または炭素数1~5のアルキル基が好ましい。例えば $CH_3COO$ 、 $C_2H_5COO$ 等が挙げられる)で表される基が挙げられ、好ましくはアルコキシ基であり、特に好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。

mは1~3の整数を表し、好ましくは1または2であり、特に好ましくは1である。

#### 【0015】

$R^{10}$ あるいはXが複数存在するとき、複数の $R^{10}$ あるいはXはそれぞれ同じであっても異なっても良い。

$R^{10}$ に含まれる置換基としては特に制限はないが、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素等)、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基(メチル、エチル、i-プロピル、プロピル、t-ブチル等)、アリール基(フェニル、ナフチル等)、芳香族ヘテロ環基(フリル、ピラゾリル、ピリジル等)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、i-プロポキシ、ヘキシルオキシ等)、アリールオキシ(フェノキシ等)、アルキルチオ基(メチルチオ、エチルチオ等)、アリールチオ基(フェニルチオ等)、アルケニル基(ビニル、1-プロペニル等)、アシルオキシ基(アセトキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(フェノキシカルボニル等)、カルバモイル基(カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N-メチル-N-オクチルカルバモイル等)、アシルアミノ基(アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、アクリルアミノ、メタクリルアミノ等)等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていても良い。

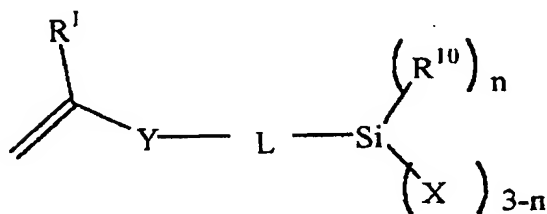
#### 【0016】

R<sup>10</sup>が複数ある場合は、少なくとも一つが置換アルキル基もしくは置換アリー  
ル基であることが好ましく、中でも、下記一般式(2)で表されるビニル重合性  
の置換基を有するオルガノシラン化合物が好ましい。

一般式(2)

【0017】

【化1】



【0018】

上記一般式(2)において、R<sup>1</sup>は水素もしくはメチル基、メトキシ基、アル  
コキシカルボニル基、シアノ基、フッ素、塩素を表す。アルコキシカルボニル基  
としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。水  
素もしくはメチル基、メトキシ基、メトキシカルボニル基、シアノ基、フッ素、  
塩素が好ましく、水素もしくはメチル基、メトキシカルボニル基、フッ素、塩素  
が更に好ましく、水素もしくはメチル基が特に好ましい。

Yは、単結合もしくはエステル基、アミド基、エーテル基、ウレア基を表す。  
単結合もしくはエステル基、アミド基が好ましく、単結合もしくはエステル基が  
更に好ましく、エステル基が特に好ましい。

【0019】

Lは2価の連結鎖を表す。具体的には、置換もしくは無置換のアルキレン基、  
置換もしくは無置換のアリーレン基、内部に連結基(例えば、エーテル、エステ  
ル、アミドなど)を有する置換もしくは無置換のアルキレン基、内部に連結基を  
有する置換もしくは無置換のアリーレン基が挙げられ、置換もしくは無置換のアル  
キレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、内部に連結基を有するアルキ  
レン基が好ましく、無置換のアルキレン基、無置換のアリーレン基、内部にエー

テルあるいはエステル連結基を有するアルキレン基が更に好ましく、無置換のアルキレン基、内部にエーテルあるいはエステル連結基を有するアルキレン基が特に好ましい。置換基は、ハロゲン、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基、アリール基等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていても良い。

#### 【0020】

n は 0 または 1 を表す。X が複数存在するとき、複数の X はそれぞれ同じであっても異なっても良い。n として好ましくは 0 である。

R<sup>10</sup> は一般式 (1) と同義であり、置換もしくは無置換のアルキル基、無置換のアリール基が好ましく、無置換のアルキル基、無置換のアリール基が更に好ましい。

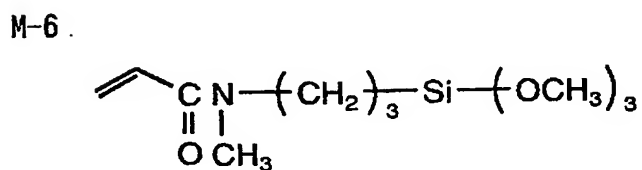
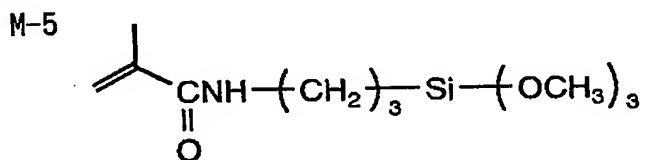
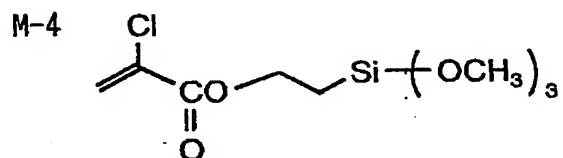
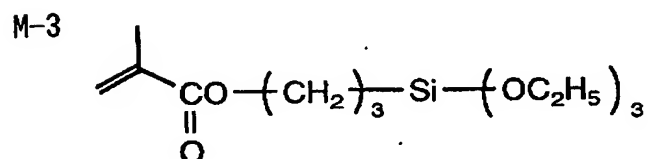
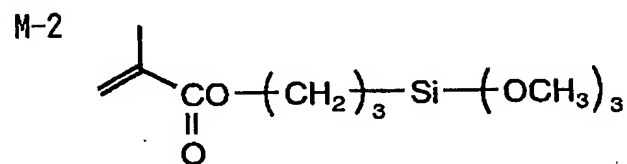
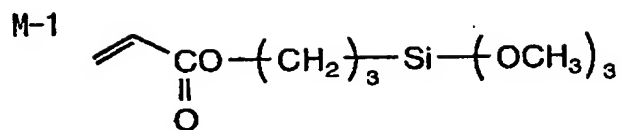
X は一般式 (1) と同義であり、ハロゲン、水酸基、無置換のアルコキシ基が好ましく、塩素、水酸基、無置換の炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基が更に好ましく、水酸基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基が更に好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

#### 【0021】

一般式 (1)、一般式 (2) の化合物は 2 種類以上を併用しても良い。以下に一般式 (1)、一般式 (2) で表される化合物の具体例を示すが、限定されるものではない。

#### 【0022】

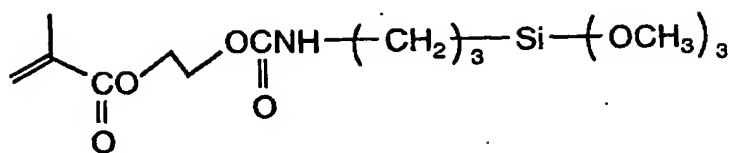
【化 2】



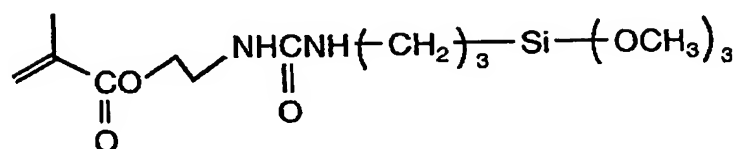
【 0 0 2 3 】

【化3】

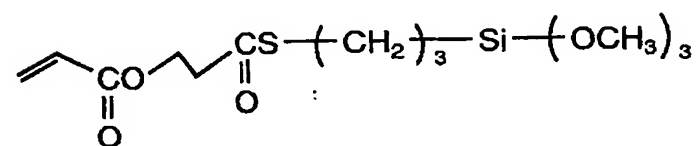
M-7



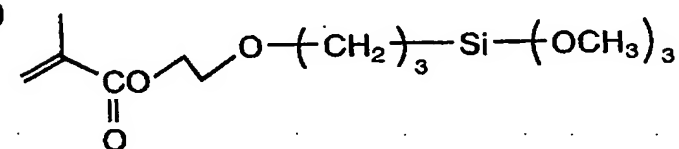
M-8



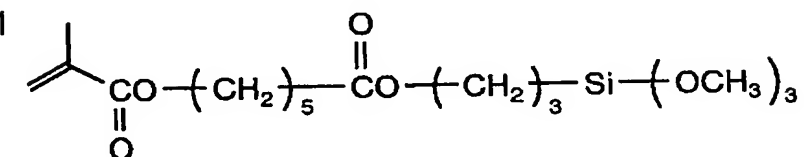
M-9



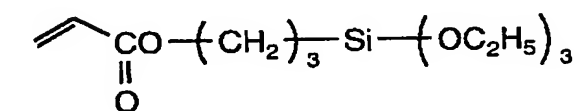
M-10



M-11



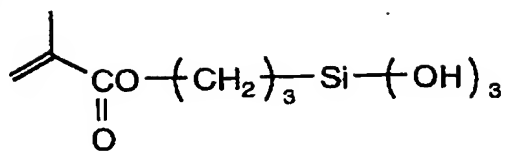
M-12



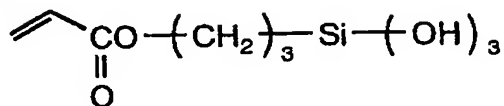
【0024】

【化 4】

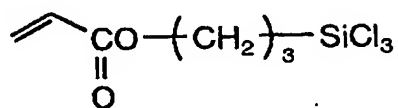
M-13



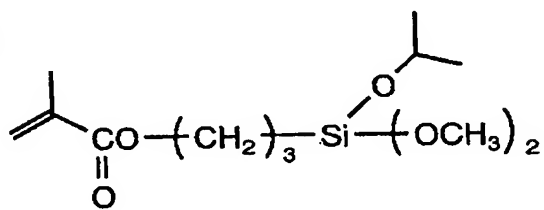
M-14



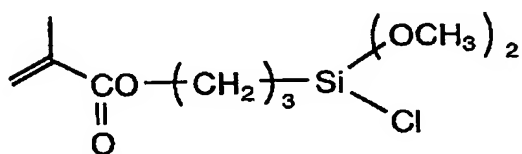
M-15



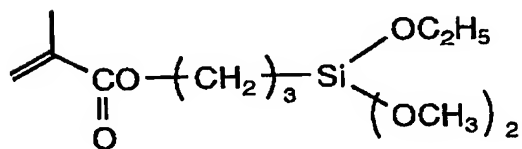
M-16



M-17

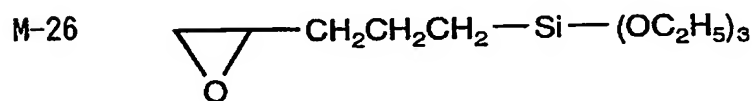
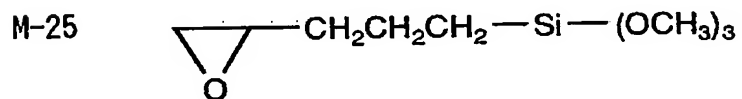
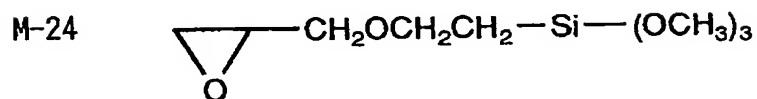
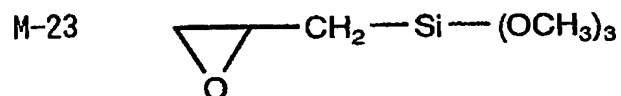
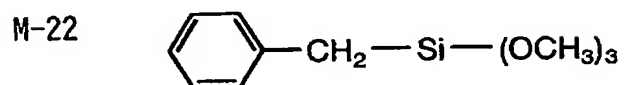
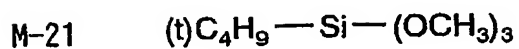
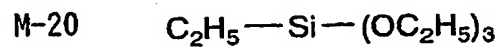
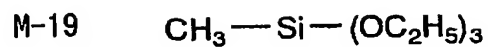


M-18



【 0 0 2 5 】

【化 5】

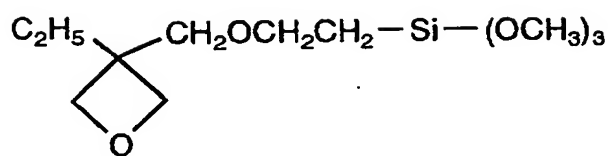


【 0 0 2 6 】

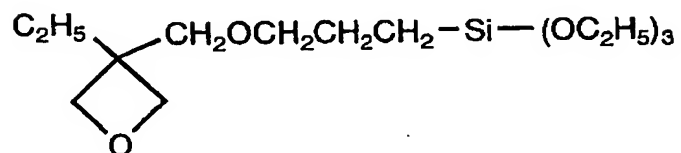


## 【化 6】

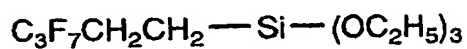
M-27



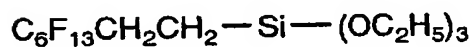
M-28



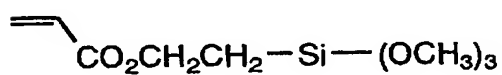
M-29



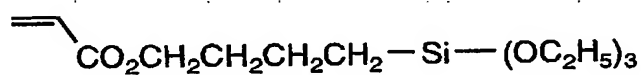
M-30



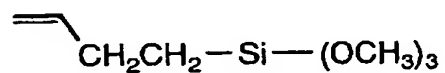
M-31



M-32



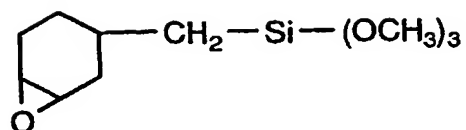
M-33



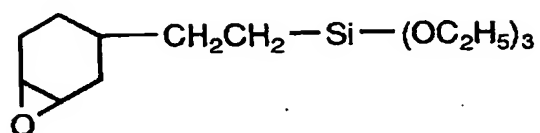
【 0 0 2 7 】

## 【化 7】

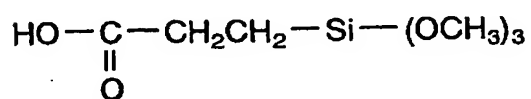
M-34



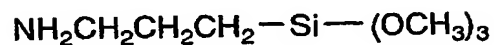
M-35



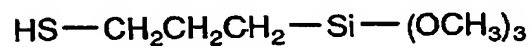
M-36



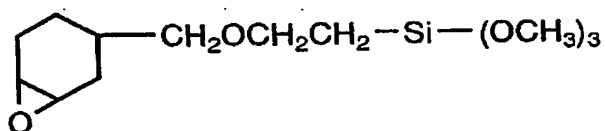
M-37



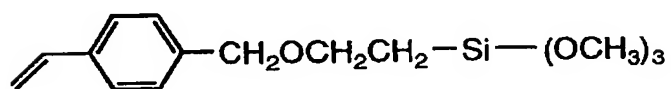
M-38



M-39

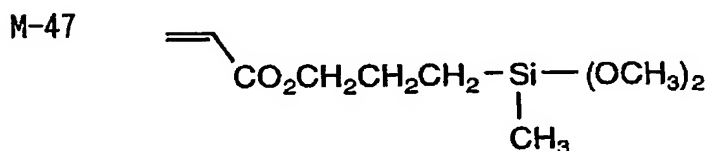
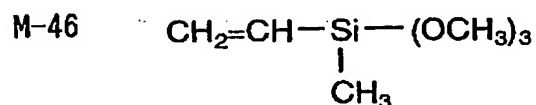
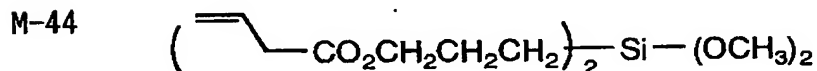
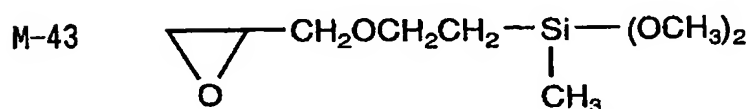
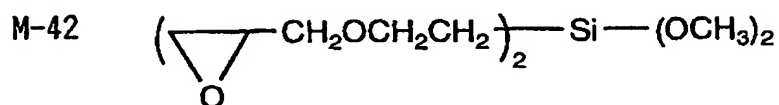
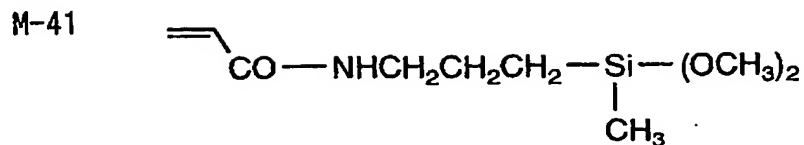


M-40



【 0 0 2 8 】

## 【化 8】



## 【0029】

オルガノシランの加水分解・縮合反応は、無溶媒でも、溶媒中でも行うことができるが成分を均一に混合するために有機溶媒を用いることが好ましく、例えばアルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好適である。

溶媒はオルガノシランと触媒を溶解させるものが好ましい。また、有機溶媒が塗布液あるいは塗布液の一部として用いることが工程上好ましく、含フッ素ポリマーなどのその他の素材と混合した場合に、溶解性あるいは分散性を損なわない

ものが好ましい。

### 【0030】

このうち、アルコール類としては、例えば1価アルコールまたは2価アルコールを挙げることができ、このうち1価アルコールとしては炭素数1～8の飽和脂肪族アルコールが好ましい。これらのアルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどを挙げることができる。

### 【0031】

また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレンなどを挙げることができる。

これらの有機溶媒は、1種単独であるいは2種以上を混合して使用することもできる。該反応における固形分の濃度は特に限定されるものではないが通常1%～90%の範囲であり、好ましくは20%～70%の範囲である。

### 【0032】

オルガノシランの加水分解・縮合反応は、触媒の存在下で行われることが好ましい。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基類；トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類；トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム等の金属アルコキシド類等が挙げられるが、ゾル液の製造安定性やゾル液の保存安定性の点から、酸触媒（無機酸類、有機酸類）が好ましい。無機酸では塩酸、硫酸、有機酸では、水中での酸解離定数(pKa値(25℃))が4.5以下のものが好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が3.0以下の有機酸がより好ましく、塩

酸、硫酸、水中での酸解離定数が 2.5 以下の有機酸が更に好ましく、水中での酸解離定数が 2.5 以下の有機酸が更に好ましく、メタンスルホン酸、シュウ酸、フタル酸、マロン酸が更に好ましく、シュウ酸が特に好ましい。

#### 【0033】

加水分解・縮合反応は、通常、オルガノシランの加水分解性基 1 モルに対して 0.3～2 モル、好ましくは 0.5～1 モルの水を添加し、上記溶媒の存在下あるいは非存在下に、そして好ましくは触媒の存在下に、25～100℃で、攪拌することにより行われる。

加水分解性基がアルコキシドで触媒が有機酸の場合には、有機酸のカルボキシル基やスルホ基がプロトンを供給するために、水の添加量を減らすことができ、オルガノシランのアルコキシド基 1 モルに対する水の添加量は、0～2 モル、好ましくは 0～1.5 モル、より好ましくは、0～1 モル、特に好ましくは、0～0.5 モルである。アルコールを溶媒に用いた場合には、実質的に水を添加しない場合も好適である。

#### 【0034】

触媒の使用量は、触媒が無機酸の場合には加水分解性基に対して 0.01～10 モル%、好ましくは 0.1～5 モル%であり、触媒が有機酸の場合には、水の添加量によって最適な使用量が異なるが、水を添加する場合には加水分解性基に対して 0.01～10 モル%、好ましくは 0.1～5 モル%であり、実質的に水を添加しない場合には、加水分解性基に対して 1～500 モル%、好ましくは 10～200 モル%であり、より好ましくは 20～200 モル%であり、更に好ましくは 50～150 モル%であり、特に好ましくは 50～120 モル%である。

反応は 25～100℃で攪拌することにより行われるがオルガノシランの反応性により適宜調節されることが好ましい。

#### 【0035】

オルガノシランのゾルの適宜な含有量は、添加する層によっても異なるが、低屈折率層の添加量は含有層（添加層）の全固形分の 0.1～50 質量%が好ましく、0.5～20 質量%がより好ましく、1～10 質量%が特に好ましい。低屈折率層以外の層への添加量は、含有層（添加層）の全固形分の 0.001～50

質量%が好ましく、0.01~20質量%がより好ましく、0.05~10質量%が更に好ましく、0.1~5質量%が特に好ましい。

#### 【0036】

低屈折率層における、含フッ素ポリマーに対するオルガノシランのゾル成分の使用量は、5~100質量%が好ましく、5~40質量%がより好ましく、8~35質量%が更に好ましく、10~30質量%が特に好ましい。使用量が少ないと本発明の効果が得にくく、使用量が多すぎると屈折率が増加したり、膜の形状・面状が悪化したりするので好ましくない。

#### 【0037】

本発明の反射防止フィルムは、透明支持体上の各層に無機フィラーを添加することが好ましい。各層に添加する無機フィラーはそれぞれ同じでも異なっても良く、各層の屈折率、膜強度、膜厚、塗布性などの必要性能に応じて、種類、添加量、は適宜調節されることが好ましい。

既に述べたように、低屈折率層に用いる無機フィラーには、シリカ微粒子が含まれていることが好ましい。

#### 【0038】

本発明に使用する上記無機フィラーの形状は、特に制限されるものではなく、例えば、球状、板状、繊維状、棒状、不定形、中空等のいずれも好ましく用いられるが、球状が分散性がよくより好ましい。また、上記無機フィラーの種類についても特に制限されるものではないが、非晶質のものが好ましく用いられ、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなるものが好ましく、金属酸化物が特に好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNi等が挙げられる。無機フィラーの平均粒子径は、透明な硬化膜を得るためには、0.001~0.2 $\mu$ mの範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは0.001~0.1 $\mu$ m、さらに好ましくは0.001~0.06 $\mu$ mである。ここで、粒子の平均粒径はコールターカウンターにより測定される。

本発明における無機フィラーの使用方法は特に制限されるものではないが、例

えば、乾燥状態で使用することができるし、あるいは水もしくは有機溶媒に分散した状態で使用することもできる。

#### 【0039】

本発明において、無機フィラーの凝集、沈降を抑制する目的で、各層を形成するための塗布液に分散安定化剤を併用することも好ましい。分散安定化剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、ポリアミド、リン酸エステル、ポリエーテル、界面活性剤および、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等を使用することができる。特にシランカップリング剤が硬化後の皮膜が強いいため好ましい。分散安定化剤としてのシランカップリング剤の添加量は特に制限されるものではないが、例えば、無機フィラー100質量部に対して、1質量部以上の値とするのが好ましい。また、分散安定化剤の添加方法も特に制限されるものではないが、予め加水分解したものを添加することもできるし、あるいは、分散安定化剤であるシランカップリング剤と無機フィラーとを混合後、さらに加水分解および縮合する方法を採ることができるが、後者の方がより好ましい。

各層に適する無機フィラーについてはそれぞれ後述する。

#### 【0040】

本発明の防眩性ハードコート層について以下に説明する。

防眩性ハードコート層は、ハードコート性を付与するためのバインダー、防眩性を付与するためのマツト粒子、および高屈折率化、架橋収縮防止、高強度化のための無機フィラー、から形成される。

バインダーとしては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。

また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。

飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの(共)重合体が好ましい。

高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むことが好ましい。

#### 【0041】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート)、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニルベンゼンおよびその誘導体(例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリルアミド)およびメタクリルアミドが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。

#### 【0042】

高屈折率モノマーの具体例としては、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これらのモノマーも2種以上併用してもよい。

#### 【0043】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、エチレン性不飽和基を有するモノマー、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗



液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止フィルムを形成することができる。

#### 【0044】

光ラジカル重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類が挙げられる。アセトフェノン類の例には、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインベンゼンスルホン酸エステル、ベンゾイントルエンスルホン酸エステル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。

最新UV硬化技術 (P. 159, 発行人; 高薄一弘, 発行所; (株) 技術情報協会, 1991年発行) にも種々の例が記載されており本発明に有用である。

市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー (株) 製のイルガキュア (651, 184, 907) 等が好ましい例として挙げられる。

光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1~15質量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1~10質量部の範囲である。

光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げる事ができる。

#### 【0045】

熱ラジカル開始剤としては、有機あるいは無機過酸化物、有機アゾ及びジアゾ化合物等を用いることができる。

具体的には、有機過酸化物として過酸化ベンゾイル、過酸化ハロゲンベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化ジブチル、クメンヒドロペルオキシド、ブチルヒドロペルオキシド、無機過酸化物として、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等、アゾ化合物として2-アゾビス-イソブチロニトリル、2-アゾビス-プロピオニトリル、2-アゾビス-シクロヘキサジニトリル等、ジアゾ化合物としてジアゾアミノベンゼン、p-ニトロベンゼンジアゾニウム等を挙げることができる。

#### 【0046】

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、多官能エポキシ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止フィルムを形成することができる。

#### 【0047】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明におい

て架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。

これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

#### 【0048】

防眩性ハードコート層には、防眩性付与の目的で、フィラー粒子より大きく、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ のマット粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有される。

上記マット粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、 $\text{TiO}_2$ 粒子等の無機化合物の粒子；アクリル粒子、架橋アクリル粒子、ポリスチレン粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋スチレン粒子、架橋アクリル粒子、シリカ粒子が好ましい。

マット粒子の形状は、真球あるいは不定形のいずれも使用できる。

#### 【0049】

また、粒子径の異なる2種以上のマット粒子を併用して用いてもよい。より大きな粒子径のマット粒子で防眩性を付与し、より小さな粒子径のマット粒子で別の光学特性を付与することが可能である。例えば、 $133 \text{ dpi}$ 以上の高精細ディスプレイに反射防止フィルムを貼り付けた場合に、ギラツキと呼ばれる光学性能上の不具合のないことが要求される。ギラツキは、フィルム表面に存在する凹凸（防眩性に寄与）により、画素が拡大もしくは縮小され、輝度の均一性を失うことに由来するが、防眩性を付与するマット粒子より小さな粒子径で、バインダーの屈折率と異なるマット粒子を併用することにより大きく改善することができる。

#### 【0050】

さらに、上記マット粒子の粒子径分布としては単分散であることが最も好ましく、各粒子の粒子径は、それぞれ同一に近ければ近いほど良い。例えば平均粒子径よりも20%以上粒子径が大きな粒子を粗大粒子と規定した場合には、この粗大粒子の割合は全粒子数の1%以下であることが好ましく、より好ましくは0。

1%以下であり、さらに好ましくは0.01%以下である。このような粒子径分布を持つマット粒子は通常の合成反応後に、分級によって得られ、分級の回数を上げることやその程度を強くすることにより、より好ましい分布のマット剤を得ることができる。

#### 【0051】

上記マット粒子は、形成された防眩性ハードコート層中のマット粒子量が好ましくは $10 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $100 \sim 700 \text{ mg/m}^2$ となるように防眩性ハードコート層に含有される。

マット粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。

#### 【0052】

防眩性ハードコート層には、層の屈折率を高めるために、上記のマット粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.06 \mu\text{m}$ 以下である無機フィラーが含有されることが好ましい。

また逆に、マット粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率マット粒子を用いた防眩性ハードコート層では層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも好ましい。好ましい粒径は前述の無機フィラーと同じである。

防眩性ハードコート層に用いられる無機フィラーの具体例としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、ITOと $\text{SiO}_2$ 等が挙げられる。 $\text{TiO}_2$ および $\text{ZrO}_2$ が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フィラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

これらの無機フィラーの添加量は、防眩性ハードコート層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。

なお、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が

生じず、バインダーポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

#### 【0053】

本発明の防眩性ハードコート層のバインダーおよび無機フィラーの混合物のバルクの屈折率は、1.48～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.50～1.80である。屈折率を上記範囲とするには、バインダー及び無機フィラーの種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

#### 【0054】

防眩性ハードコート層の膜厚は1～10  $\mu\text{m}$ が好ましく、1.2～6  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

#### 【0055】

また、本発明者等は、ゴニオフォトメーターで測定される散乱光の強度分布が視野角改良効果に相関することを確認した。すなわち、バックライトから出射された光が視認側の偏光板表面に設置された光拡散フィルムで拡散されればされるほど視野角特性がよくなる。しかし、あまり拡散されすぎると、後方散乱が大きくなり、正面輝度が減少する、あるいは、散乱が大きすぎて画像鮮明性が劣化する等の問題が生じる。従って、散乱光強度分布をある範囲に制御することが必要となる。そこで、鋭意検討の結果、所望の視認特性を達成するには、散乱光プロファイルの出射角0°の光強度に対して、特に視認角改良効果と相関ある30°の散乱光強度が0.01%乃至0.2%であることが好ましく、0.02%乃至0.15%が更に好ましく、0.03%乃至0.1%が特に好ましい。

散乱光プロファイルは、作成した光散乱フィルムについて、(株)村上色彩技術研究所製の自動変角光度計GP-5型を用いて測定できる。

#### 【0056】

本発明の反射防止フィルムでは、フィルム強度向上の目的で防眩性ではないいわゆる平滑なハードコート層も好ましく用いられ、透明支持体と防眩性ハードコート層の間に塗設される。

#### 【0057】

平滑なハードコート層に用いる素材は防眩性付与のためのマツト粒子を用いないこと以外は防眩性ハードコート層において挙げたものと同様であり、バインダーと無機フィラーから形成される。

本発明の平滑なハードコート層では無機フィラーとしては強度および汎用性の点でシリカ、アルミナが好ましく、特にシリカが好ましい。また該無機フィラーは表面をシランカップリング処理されることが好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

これらの無機フィラーの添加量は、ハードコート層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。平滑なハードコート層の膜厚は1～10  $\mu\text{m}$ が好ましく、1.2～6  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

#### 【0058】

本発明の低屈折率層について以下に説明する。

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、1.38～1.49であり、好ましくは1.38～1.44の範囲にある。

さらに、低屈折率層は下記数式(I)を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

$$\text{数式 (I)} : m/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m/4 \times 1.3$$

式中、 $m$ は正の奇数であり、 $n_1$ は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$ は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、 $\lambda$ は波長であり、500～550 nmの範囲の値である。

なお、上記数式(I)を満たすとは、上記波長の範囲において数式(I)を満たす $m$ (正の奇数、通常1である)が存在することを意味している。

#### 【0059】

本発明の低屈折率層を形成する素材について以下に説明する。

本発明の低屈折率層には、低屈折率バインダーとして、含フッ素ポリマーを含む。フッ素ポリマーとしては動摩擦係数0.03～0.15、水に対する接触角90～120°の熱または電離放射線により架橋する含フッ素ポリマーが好ましい。本発明の低屈折率層には膜強度向上のための無機フィラーを用いることもで

きる。

#### 【0060】

低屈折率層に用いられる含フッ素ポリマーとしてはパーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば（ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル）トリエトキシシラン）の加水分解、脱水縮合物の他、含フッ素モノマー単位と架橋反応性付与のための構成単位を構成成分とする含フッ素共重合体が挙げられる。

#### 【0061】

含フッ素モノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート6FM（大阪有機化学製）やM-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはパーフルオロオレフィン類であり、屈折率、溶解性、透明性、入手性等の観点から特に好ましくはヘキサフルオロプロピレンである。

#### 【0062】

架橋反応性付与のための構成単位としてはグリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテルのように分子内にあらかじめ自己架橋性官能基を有するモノマーの重合によって得られる構成単位、カルボキシル基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホ基等を有するモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、マレイン酸、クロトン酸等）の重合によって得られる構成単位、これらの構成単位に高分子反応によって（メタ）アクリルロイル基等の架橋反応性基を導入した構成単位（例えばヒドロキシ基に対してアクリル酸クロリドを作用させる等の手法で導入できる）が挙げられる。

#### 【0063】

また上記含フッ素モノマー単位、架橋反応性付与のための構成単位以外に溶剤

への溶解性、皮膜の透明性等の観点から適宜フッ素原子を含有しないモノマーを共重合することもできる。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導體（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導體等を挙げることができる。

#### 【0064】

上記のポリマーに対しては特開平10-25388号および特開平10-147739号各公報に記載のごとく適宜硬化剤を併用しても良い。

#### 【0065】

本発明で特に有用な含フッ素ポリマーは、パーフルオロオレフィンとビニルエーテル類またはビニルエステル類のランダム共重合体である。特に単独で架橋反応可能な基（（メタ）アクリロイル基等のラジカル反応性基、エポキシ基、オキセタニル基等の開環重合性基等）を有していることが好ましい。これらの架橋反応性基含有重合単位はポリマーの全重合単位の5～70mol%を占めていることが好ましく、特に好ましくは30～60mol%を占めていることである。

#### 【0066】

また、本発明の含フッ素ポリマーには防汚性を付与する目的で、ポリシロキサン構造が導入されていることが好ましい。ポリシロキサン構造の導入方法に制限はないが、例えば特開平11-189621号、同11-228631号、特開2000-313709号に記載のごとく、シリコンマクロアゾ開始剤を用いてポリシロキサンプロック共重合成分を導入する方法、特開平2-251555号、同2-308806号に記載のごとくシリコンマクロマーを用いてポリシ



ロキサングラフト共重合成成分を導入する方法が好ましい。これらのポリシロキサン成分はポリマー中の 0.5 ~ 10 質量%であることが好ましく、特に好ましくは 1 ~ 5 質量%である。

#### 【0067】

防汚性付与に対しては上記以外にも反応性基含有ポリシロキサン（例えばKF-100T, X-22-169AS, KF-102, X-22-3701IE, X-22-164B, X-22-5002, X-22-173B, X-22-174D, X-22-167B, X-22-161AS(以上商品名、信越化学工業社製)、AK-5, AK-30, AK-32（以上商品名、東亜合成社製）、サイラプレーンFM0275, サイラプレーンFM0721(以上チッソ社製)等）を添加する手段も好ましい。この際これらのポリシロキサンは低屈折率層全固形分の 0.5 ~ 10 質量%の範囲で添加されることが好ましく、特に好ましくは 1 ~ 5 質量%の場合である。

#### 【0068】

本発明に係るハードコート層、低屈折率層を形成するために用いる塗布液の溶媒組成としては、単独および混合のいずれでもよく、混合のときは、沸点が 100℃以下の溶媒が 50 ~ 100%であることが好ましく、より好ましくは 80 ~ 100%、より好ましくは 90 ~ 100%、さらに好ましくは 100%である。沸点が 100℃以下の溶媒が 50%以下であると、乾燥速度が非常に遅くなり、塗布面状が悪化し、塗布膜厚にもムラが生じるため、反射率などの光学特性も悪化する。

#### 【0069】

沸点が 100℃以下の溶媒としては、例えば、ヘキサン（沸点 68.7℃、以下「℃」を省略する）、ヘプタン（98.4）、シクロヘキサン（80.7）、ベンゼン（80.1）などの炭化水素類、ジクロロメタン（39.8）、クロロホルム（61.2）、四塩化炭素（76.8）、1,2-ジクロロエタン（83.5）、トリクロロエチレン（87.2）などのハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル（34.6）、ジイソプロピルエーテル（68.5）、ジプロピルエーテル（90.5）、テトラヒドロフラン（66）などのエーテル類、ギ酸エチル（54.2）、酢酸メチル（57.8）、酢酸エチル（77.1）、酢酸イソプロピル（89）などのエステル類、アセトン（56.1）、2-ブタノン（＝

メチルエチルケトン、79.6)などのケトン類、メタノール(64.5)、エタノール(78.3)、2-プロパノール(82.4)、1-プロパノール(97.2)などのアルコール類、アセトニトリル(81.6)、プロピオニトリル(97.4)などのシアノ化合物類、二硫化炭素(46.2)、などがある。このうちケトン類、エステル類が好ましく、特に好ましくはケトン類である。ケトン類の中では2-ブタノンが特に好ましい。

#### 【0070】

沸点が100℃以上の溶媒としては、例えば、オクタン(125.7)、トルエン(110.6)、キシレン(138)、テトラクロロエチレン(121.2)、クロロベンゼン(131.7)、ジオキサン(101.3)、ジブチルエーテル(142.4)、酢酸イソブチル(118)、シクロヘキサノン(155.7)、2-メチル-4-ペンタノン(=MIBK、115.9)、1-ブタノール(117.7)、N,N-ジメチルホルムアミド(153)、N,N-ジメチルアセトアミド(166)、ジメチルスルホキシド(189)、などがある。好ましくは、シクロヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノン、である。

#### 【0071】

本発明に係るハードコート層、低屈折率層成分を前述の組成の溶媒で希釈することにより、それらの層用塗布液が調製される。塗布液濃度は、塗布液の粘度、層素材の比重などを考慮して適宜調節されることが好ましいが、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは1~10質量%である。

#### 【0072】

本発明の反射防止フィルムの透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースエステル(例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、代表的には富士写真フイルム社製TAC-TD80U、TD80UFなど)、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル(例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート)、ポリスチレン、ポリオレフィン、ノルボルネン系樹脂(アトロン:商品名、JSR社製)、非晶質ポリオレフィン(ゼオネックス:商品名、日本ゼオン社製)、などが挙げられる。このうちトリアセチルセルロース

、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、が好ましく、特にトリアセチルセルロースが好ましい。

トリアセチルセルロースは、単層または複数の層からなる。単層のトリアセチルセルロースは、特開平 7-11055 号等で開示されているドラム流延、あるいはバンド流延等により作成され、後者の複数の層からなるトリアセチルセルロースは、公開特許公報の特開昭 61-94725 号、特公昭 62-43846 号等で開示されている、いわゆる共流延法により作成される。すなわち、原料フレークをハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン等、アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、エステル類（蟻酸メチル、酢酸メチル等）、エーテル類（ジオキサン、ジオキソラン、ジエチルエーテル等）等の溶剤にて溶解し、これに必要な応じて可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り剤、剥離促進剤等の各種の添加剤を加えた溶液（ドープと称する）を、水平式のエンドレスの金属ベルトまたは回転するドラムからなる支持体の上に、ドープ供給手段（ダイと称する）により流延する際、単層ならば単一のドープを単層流延し、複数の層ならば高濃度のセルロースエステルドープの両側に低濃度ドープを共流延し、支持体上である程度乾燥して剛性が付与されたフィルムを支持体から剥離し、次いで各種の搬送手段により乾燥部を通過させて溶剤を除去することからなる方法である。

#### 【0073】

上記のような、トリアセチルセルロースを溶解するための溶剤としては、ジクロロメタンが代表的である。しかし地球環境や作業環境の観点から、溶剤はジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭化水素の割合が 5 質量%未満（好ましくは 2 質量%未満）であることを意味する。ジクロロメタン等を実質的に含まない溶剤を用いてトリアセチルセルロースのドープを調製する場合には、後述するような特殊な溶解法が必須となる。

#### 【0074】

第一の溶解法は、冷却溶解法と称され、以下に説明する。まず室温近辺の温度（-10～40℃）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添

加する。次に、混合物は $-100\sim-10^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $-80\sim-10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50\sim-20^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-50\sim-30^{\circ}\text{C}$ ）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（ $-75^{\circ}\text{C}$ ）や冷却したジエチレングリコール溶液（ $-30\sim-20^{\circ}\text{C}$ ）中で実施できる。このように冷却すると、トリアセチルセルロースと溶剤の混合物は固化する。さらに、これを $0\sim200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $0\sim150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0\sim120^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $0\sim50^{\circ}\text{C}$ ）に加温すると、溶剤中にトリアセチルセルロースが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。

#### 【0075】

第二の方法は、高温溶解法と称され、以下に説明する。まず室温近辺の温度（ $-10\sim40^{\circ}\text{C}$ ）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加される。本発明のトリアセチルセルロース溶液は、各種溶剤を含有する混合溶剤中にトリアセチルセルロースを添加し予め膨潤させることが好ましい。本法において、トリアセチルセルロースの溶解濃度は30質量%以下が好ましいが、フィルム製膜時の乾燥効率の点から、なるべく高濃度であることが好ましい。次に有機溶剤混合液は、 $0.2\text{MPa}\sim30\text{MPa}$ の加圧下で $70\sim240^{\circ}\text{C}$ に加熱される（好ましくは $80\sim220^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましく $100\sim200^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $100\sim190^{\circ}\text{C}$ ）。次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布できないため、使用された溶剤の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、 $-10\sim50^{\circ}\text{C}$ に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却はトリアセチルセルロース溶液が内蔵されている高圧高温容器やラインを、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないセルロースアセテートフィルムおよびその製造法については発明協会公開技報（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、以下公開技報2001-1745号と略す）に記載されている。

#### 【0076】

本発明の反射防止フィルムを液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設け

る等してディスプレイの最表面に配置する。該透明支持体がトリアセチルセルロースの場合は偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとしてトリアセチルセルロースが用いられるため、本発明の反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることがコストの上では好ましい。

#### 【0077】

本発明の反射防止フィルムは、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置したり、そのまま偏光板用保護フィルムとして使用される場合には、十分に接着させるためには透明支持体上に含フッ素ポリマーを主体とする最外層を形成した後、鹼化処理を実施することが好ましい。鹼化処理は、公知の手法、例えば、アルカリ液の中に該フィルムを適切な時間浸漬して実施される。アルカリ液に浸漬した後は、該フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗したり、希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和することが好ましい。

。鹼化処理することにより、最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面が親水化される。

親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする偏向膜との接着性を改良するのに特に有効である。また、親水化された表面は、空気中の塵埃が付着しにくくなるため、偏向膜と接着させる際に偏向膜と反射防止フィルムの間に塵埃が入りにくく、塵埃による点欠陥を防止するのに有効である。

鹼化処理は、最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面の水に対する接触角が $40^{\circ}$ 以下になるように実施することが好ましい。更に好ましくは $30^{\circ}$ 以下、特に好ましくは $20^{\circ}$ 以下である。

#### 【0078】

アルカリ鹼化処理の具体的手段としては、以下の(1)及び(2)の2つの手段から選択することができる。汎用のトリアセチルセルロースフィルムと同一の工程で処理できる点で(1)が優れているが、反射防止膜面まで鹼化処理されるため、表面がアルカリ加水分解されて膜が劣化する点、鹼化処理液が残ると汚れる点の問題になり得る。その場合には、特別な工程となるが、(2)が優れる。

(1) 透明支持体上に反射防止層を形成後に、アルカリ液中に少なくとも1回浸漬することで、該フィルムの裏面を鹼化処理する。

(2) 透明支持体上に反射防止層を形成する前または後に、アルカリ液を該反射防止フィルムの反射防止フィルムを形成する面とは反対側の面に塗布し、加熱、水洗および／または中和することで、該フィルムの裏面だけを鹼化処理する。

#### 【0079】

本発明の反射防止フィルムは以下の方法で形成することができるが、この方法に制限されない。

まず、各層を形成するための成分を含有した塗布液が調製される。次に、ハードコート層を形成するための塗布液を、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書参照）により透明支持体上に塗布し、加熱・乾燥するが、マイクログラビアコート法が特に好ましい。その後、光照射あるいは加熱して、防眩性ハードコート層を形成するためのモノマーを重合して硬化する。これによりハードコート層が形成される。

ここで、必要であればハードコート層を複数層とし、防眩性ハードコート層塗布の前に同様な方法で平滑なハードコート層塗布および硬化を行うことができる。

次に、同様にして低屈折率層を形成するための塗布液をハードコート層上に塗布し、光照射あるいは加熱し低屈折率層が形成される。このようにして、本発明の反射防止フィルムが得られる。

#### 【0080】

本発明で用いられるマイクログラビアコート法とは、直径が約10～100 mm、好ましくは約20～50 mmで全周にグラビアパターンが刻印されたグラビアロールを支持体の下方に、かつ支持体の搬送方向に対してグラビアロールを逆回転させると共に、該グラビアロールの表面からドクターブレードによって余剰の塗布液を掻き落として、定量の塗布液を前記支持体の上面が自由状態にある位置におけるその支持体の下面に塗布液を転写させて塗工することを特徴とするコ

ート法である。ロール形態の透明支持体を連続的に巻き出し、該巻き出された支持体の一方の側に、少なくともハードコート層乃至含フッ素ポリマーを含む低屈折率層の内の少なくとも一層をマイクログラビアコート法によって塗工することができる。

#### 【0081】

マイクログラビアコート法による塗工条件としては、グラビアロールに刻印されたグラビアパターンの線数は50～800本/インチが好ましく、100～300本/インチがより好ましく、グラビアパターンの深度は1～600 $\mu\text{m}$ が好ましく、5～200 $\mu\text{m}$ がより好ましく、グラビアロールの回転数は3～800rpmであることが好ましく、5～200rpmであることがより好ましく、支持体の搬送速度は0.5～100m/分であることが好ましく、1～50m/分がより好ましい。

このようにして形成された本発明の反射防止フィルムは、ヘイズ値が3～50%、好ましくは4～45%の範囲にあり、そして450nmから650nmの平均反射率が2.2%以下、好ましくは1.9%以下である。

本発明の反射防止フィルムが上記範囲のヘイズ値及び平均反射率であることにより、透過画像の劣化を伴わずに良好な防眩性および反射防止性が得られる。

#### 【0082】

偏光板は、偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムで主に構成される。本発明の反射防止フィルムは、偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムのうち少なくとも1枚に用いることが好ましい。本発明の反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、偏光板の製造コストを低減できる。また、本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができる。

#### 【0083】

偏光膜としては公知の偏光膜や、偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜から切り出された偏光膜を用いてもよい。偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜は以下の方法により作成される。

即ち、連続的に供給されるポリマーフィルムの両端を保持手段により保持しつ

つ張力を付与して延伸した偏光膜で、少なくともフィルム幅方向に1.1～20.0倍に延伸し、フィルム両端の保持装置の長手方向進行速度差が3%以内であり、フィルム両端を保持する工程の出口におけるフィルムの進行方向と、フィルムの実質延伸方向のなす角が、20～70°傾斜するようにフィルム進行方向を、フィルム両端を保持させた状態で屈曲させてなる延伸方法によって製造することができる。特に45°傾斜する(±0℃)ような延伸方法が好ましい。

#### 【0084】

ポリマーフィルムの延伸方法については、特開2002-86554号公報の段落0020～0030に詳しい記載がある。

#### 【0085】

本発明の反射防止フィルムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用することができる。本発明の反射防止フィルムは透明支持体を有しているので、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着して用いられる。

#### 【0086】

本発明の反射防止フィルムは、偏光膜の表面保護フィルムの片側として用いた場合、ツイステッドネマチック(TN)、スーパーツイステッドネマチック(STN)、バーティカルアライメント(VA)、インプレインスイッチング(IPS)、オプティカリーコンペンセイテッドベンセル(OCB)等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

#### 【0087】

VAモードの液晶セルには、(1)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル(特開平2-176625号公報記載)に加えて、(2)視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル(SID97、Digest of tech. Papers (予稿集) 28(1997)845記載)、(3)棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集



58～59 (1998) 記載) および (4) SURVIVAL モードの液晶セル (LCD インターナショナル 98 で発表) が含まれる。

#### 【0088】

OCB モードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に (対称的に) 配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許 4583825 号、同 5410422 号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB (Optically Compensatory Bend) 液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

#### 【0089】

ECB モードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向しており、カラー TFT 液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。例えば「EL、PDP、LCD ディスプレイ」東レリサーチセンター発行 (2001) などに記載されている。

#### 【0090】

特に TN モードや IPS モードの液晶表示装置に対しては、特開 2001-100043 等に記載されているように、視野角拡大効果を有する光学補償フィルムを偏光膜の裏表 2 枚の保護フィルムの内の本発明の反射防止フィルムとは反対側の面に用いることにより、1 枚の偏光板の厚みで反射防止効果と視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができ、特に好ましい。

#### 【0091】

##### 【実施例】

本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特別の断りの無い限り、「部」及び「%」は質量基準である。

#### 【0092】

(オルガノシランのゾル組成物 a の調製)

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 1 6 1 部、シュウ酸 1 2 3 部、エタノール 4 1 5 部を加え混合したのち、7 0 °C で 5 時間反応させた後、室温まで冷却しオルガノシランのゾル組成物 a を得た。

### 【0 0 9 3】

(防眩性ハードコート層用塗布液 A の調製)

市販シリカ含有 UV 硬化型ハードコート液 (デソライト Z 7 5 2 6 の溶剤組成変更品、J S R 社製、固形分濃度約 7 2 %、固形分中 S i O<sub>2</sub> 含率約 3 8 %、重合性モノマー、重合開始剤含有) 4 1 g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (D P H A、日本化薬 (株) 製) 2 3 g を混合し、更に メチルイソブチルケトン 5 g、メチルエチルケトン 7 g で希釈した。更に、重合開始剤イルガキュア 1 8 4 (チバファインケミカルズ (株) ) を 1 g 添加し、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1. 5 1 であった。

さらにこの溶液に、平均粒径 3. 5 μm の分級強化架橋ポリスチレン粒子 (商品名: S X S - 3 5 0 H、綜研化学 (株) 製) の 3 0 % メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて 1 0 0 0 0 r p m で 2 0 分分散した分散液を 1 3 g 加え、次いで、平均粒径 5 μm の分級強化架橋ポリスチレン粒子 (商品名: S X S - 5 0 0 H、綜研化学 (株) 製) の 3 0 % メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて 1 0 0 0 0 r p m で 3 0 分分散した分散液を 1 4 g 加えた。最後に、オルガノシランのゾル組成物 a を 1. 6 g を加え、完成液とした。

上記混合液を孔径 3 0 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液 A を調製した。

### 【0 0 9 4】

(防眩性ハードコート層用塗布液 B の調製)

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (D P H A、日本化薬 (株) 製) 1 5 g と、トリメチロールプロパン E O 付加トリアクリレート 2 4 g を混合し、更にメチルイソブチルケトン 1 0 g、メチルエチルケトン 6 g で希釈した。更に、重合開始剤イルガキュ

ア184 (チバファインケミカルズ (株)) を2 g添加し、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.53であった。

さらにこの溶液に平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の分級強化架橋ポリスチレン粒子 (商品名: SXS-350H、綜研化学 (株) 製) の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで20分分散した分散液を10 g加え、次いで、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の分級強化架橋ポリスチレン粒子 (商品名: SXS-500H、綜研化学 (株) 製) の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を13 g加えた。最後に、オルガノシランのゾル組成物aを1.2 gを加え、完成液とした。

上記混合液を孔径 $30\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Bを調製した。

#### 【0095】

(防眩性ハードコート用塗布液Cの調製)

市販ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液 (デソライトZ7401の溶剤組成変更品、JSR社製、固形分濃度約65%、固形分中 $\text{ZrO}_2$ 含率約68%、重合性モノマー、重合開始剤含有) 260 g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製) 85 gを混合し、更に、メチルイソブチルケトン56 g、メチルエチルケトン18 gで希釈した。更に、シランカップリング剤KBM-5103 (信越化学 (株) 製) 28 gを混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。

さらにこの溶液に平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の分級強化架橋ポリスチレン粒子 (商品名: SXS-350H、綜研化学 (株) 製) の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで20分分散した分散液を42 g加え、次いで、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ のシリカ粒子 (商品名: シーホスタKE-P150、日本触媒 (株) 製) の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を111 g加え、混合攪拌し、完成液とした。

上記混合液を孔径 $30\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハ

ードコート層の塗布液Cを調製した。

【0096】

(低屈折率層用塗布液Aの調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、固形分濃度6%、JSR(株)製)18gにオルガノシランのゾル組成物a 0.4gおよびメチルエチルケトン2g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液Aを調製した。

【0097】

(低屈折率層用塗布液Bの調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、固形分濃度6%、JSR(株)製)15g、シリカゾル(シリカ、MEK-ST、平均粒径15nm、固形分濃度30%、日産化学社製)1.4g、オルガノシランのゾル組成物a 0.4gおよびメチルエチルケトン3g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液Bを調製した。

【0098】

(低屈折率層用塗布液Cの調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、固形分濃度6%、JSR(株)製)15g、シリカゾル(シリカ、MEK-STの粒子径違い品、平均粒径45nm、固形分濃度30%、日産化学社製)1.4g、オルガノシランのゾル組成物a 0.4gおよびメチルエチルケトン3g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液Cを調製した。

【0099】

[実施例1]

(1) 防眩性ハードコート層の塗設

80 $\mu$ mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製)をロール形態で巻き出して、上記の防眩性ハードコー

ト層用塗布液Aを線数180本/インチ、深度40 $\mu$ mのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度10m/分の条件で塗布し、60℃で150秒乾燥の後、さらに窒素パージ下で160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ4.3 $\mu$ mの防眩性ハードコート層を形成し、巻き取った。

### 【0100】

#### （2）低屈折率層の塗設

該防眩性ハードコート層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記低屈折率層用塗布液Cを線数180本/インチ、深度40 $\mu$ mのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度15m/分の条件で塗布し、120℃で150秒乾燥の後、更に140℃で8分乾燥させてから窒素パージ下で240W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量600mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、厚さ100nmの低屈折率層を形成し、巻き取った。

#### （反射防止フィルムの鹼化処理）

製膜後、前記試料1について、以下の処理を行った。

1. 5Nの水酸化ナトリウム水溶液を調製し、50℃に保温した。0.01Nの希硫酸水溶液を調製した。作製した反射防止フィルムを上記の水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、上記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。最後に試料を120℃で十分に乾燥させた。

このようにして、鹼化処理済み反射防止フィルムを作製した。これを実施例試料1とする。

### 【0101】

#### （反射防止膜の評価）

得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。結果を表1に示した

【0102】

(1) 平均反射率

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780 nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。結果には450～650 nmの積分球平均反射率を用いた。

【0103】

(2) スチールウール耐傷性評価

ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストをおこなった。

評価環境条件：25℃、60%RH

こすり材：試料と接触するテスターのこすり先端部（1 cm×1 cm）にスチールウール（（株）日本スチールウール製、グレードNo. 0000）を巻いて、動かないようバンド固定した。

移動距離（片道）：13 cm、こすり速度：13 cm/秒、荷重：500 g/cm<sup>2</sup>、先端部接触面積：1 cm×1 cm、こすり回数：10往復。

こすり終えた試料の裏側に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、こすり部分の傷を、以下の基準で評価した。

◎：非常に注意深く見ても、全く傷が見えない。

○：非常に注意深く見ると僅かに弱い傷が見える。

○△：弱い傷が見える。

△：中程度の傷が見える。

△×～×：一目見ただけで分かる傷がある。

【0104】

(3) ペンコット耐傷性評価

ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストをおこなった。

評価環境条件：25℃、60%RH

こすり材：試料と接触するテスターのこすり先端部（1 cm×1 cm）にペンコット（（株）小津産業製）を巻いて、動かないようバンド固定した。

移動距離（片道）：13 cm、こすり速度：13 cm/秒、荷重：200 g

／ $\text{cm}^2$ 、先端部接触面積： $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 、こすり回数：100往復。

こすり終えた試料の裏側に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、こすり部分の傷を、以下の基準で評価した。

◎：非常に注意深く見ても、全く傷が見えない。

○：非常に注意深く見ると僅かに弱い傷が見える。

○△：弱い傷が見える。

△：中程度の傷が見える。

△×～×：一目見ただけで分かる傷がある。

#### 【0105】

##### (4) 散乱光プロファイルの効果

自動変角光度計GP-5型（（株）村上色彩技術研究所製）を用いて、入射光に対してフィルムを垂直に配置し、全方位に渡って散乱光プロファイルを測定した。このプロファイルより、出射角 $0^\circ$ に対する $30^\circ\text{C}$ の散乱光強度を求めた。

#### 【0106】

[実施例試料2～75、比較例試料1～18]

表1～表3の記載の通り、実施例試料1において、防眩性ハードコート層用塗布液（B、C）あるいは低屈折率層用塗布液（A、B、D～Z、 $\alpha \sim \epsilon$ ）に変える以外は、実施例試料1と同様にして作製、評価を行った。結果を表1～3に示した。

ここで、低屈折率層用塗布液D～Z、 $\alpha \sim \epsilon$ は、厚み、シリカ微粒子の平均粒子径およびその塗布量を下表に記載した通りに変更した以外は同じである。

なお、防眩性ハードコート層の乾燥後の膜厚は、B液では $4.3\mu\text{m}$ 、C液では $3.4\mu\text{m}$ とした。

#### 【0107】

【表 1】

サンプルNo.	防眩性ハードコート層	低屈折率層				性能評価		
		塗布液	厚み (nm)	シリカ粒径 (nm)	シリカ塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	スチールウール耐擦傷性	ペンコト耐擦傷性	積分反射率 (%)
実施例試料1	A	C	100	45	50	◎	◎	2.3
比較例試料1	A	A	100	15	50	×	×	2.2
比較例試料2	A	B	100	無し	—	×	×	2.0
実施例試料2	A	C	100	45	2	△	△	2.1
実施例試料3	A	D	100	45	5	○△	○△	2.1
実施例試料4	A	E	100	45	10	○	○	2.1
実施例試料5	A	F	100	45	30	○	○	2.2
実施例試料6	A	G	100	45	60	◎	◎	2.3
実施例試料7	A	H	100	45	80	◎	◎	2.4
実施例試料8	A	I	100	45	90	◎	◎	2.5
実施例試料9	A	J	100	45	100	◎	◎	2.5
実施例試料10	A	K	100	45	120	◎	◎	3.3(NG)
実施例試料11	A	L	100	45	150	◎	◎	3.6(NG)
比較例試料3	A	M	100	25	50	△×	△×	2.2
実施例試料12	A	N	100	30	50	○△	○△	2.2
実施例試料13	A	O	100	35	50	○	○	2.2
実施例試料14	A	P	100	40	50	◎	◎	2.3
実施例試料15	A	Q	100	50	50	◎	◎	2.3
実施例試料16	A	R	100	60	50	◎	◎	2.3
実施例試料17	A	S	100	70	50	◎	◎	2.4
実施例試料18	A	T	100	80	50	◎	◎	2.4
実施例試料19	A	U	100	90	50	◎	◎	2.5
実施例試料20	A	V	100	100	50	◎	◎	2.5
比較例試料4	A	W	100	120	50	◎	◎	3.6(NG)
比較例試料5	A	X	100	150	50	◎	◎	3.9(NG)
比較例試料6	A	Y	110	30	50	△×	△×	2.2
実施例試料21	A	Z	110	35	50	○△	○△	2.2
実施例試料22	A	α	110	45	50	◎	◎	2.3
実施例試料23	A	β	100	45	30	◎	◎	2.3
				15	20			
実施例試料24	A	γ	100	45(中空)	50	◎	◎	2.0
実施例試料25	A	ε	100	45(中空)	30	◎	◎	1.9
				15(中空)	20			

【0108】



【表 2】

サンプルNo.	防眩性ハードコート層	低屈折率層				性能評価		
		塗布液	厚み (nm)	シリカ粒径 (nm)	シリカ塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	スチールウール耐擦傷性	ペンコト耐擦傷性	積分反射率 (%)
実施例試料26	B	C	100	45	50	◎	◎	2.2
比較例試料7	B	A	100	15	50	×	×	2.1
比較例試料8	B	B	100	無し	—	×	×	1.9
実施例試料27	B	C	100	45	2	△	△	2.0
実施例試料28	B	D	100	45	5	○△	○△	2.0
実施例試料29	B	E	100	45	10	○	○	2.0
実施例試料30	B	F	100	45	30	○	○	2.1
実施例試料31	B	G	100	45	60	◎	◎	2.2
実施例試料32	B	H	100	45	80	◎	◎	2.3
実施例試料33	B	I	100	45	90	◎	◎	2.4
実施例試料34	B	J	100	45	100	◎	◎	2.4
実施例試料35	B	K	100	45	120	◎	◎	3.2(NG)
実施例試料36	B	L	100	45	150	◎	◎	3.5(NG)
比較例試料9	B	M	100	25	50	△×	△×	2.1
実施例試料37	B	N	100	30	50	○△	○△	2.1
実施例試料38	B	O	100	35	50	○	○	2.1
実施例試料39	B	P	100	40	50	◎	◎	2.2
実施例試料40	B	Q	100	50	50	◎	◎	2.2
実施例試料41	B	R	100	60	50	◎	◎	2.2
実施例試料42	B	S	100	70	50	◎	◎	2.3
実施例試料43	B	T	100	80	50	◎	◎	2.3
実施例試料44	B	U	100	90	50	◎	◎	2.4
実施例試料45	B	V	100	100	50	◎	◎	2.4
比較例試料10	B	W	100	120	50	◎	◎	3.5(NG)
比較例試料11	B	X	100	150	50	◎	◎	3.8(NG)
比較例試料12	B	Y	110	30	50	△×	△×	2.1
実施例試料46	B	Z	110	35	50	○△	○△	2.1
実施例試料47	B	α	110	45	50	◎	◎	2.2
実施例試料48	B	β	100	45	30	◎	◎	2.2
				15	20			
実施例試料49	B	γ	100	45(中空)	50	◎	◎	1.9
実施例試料50	B	ε	100	45(中空)	30	◎	◎	1.8
				15(中空)	20			

【0109】

【表 3】

サンプルNo.	防眩性ハードコート層	低屈折率層				性能評価		
	塗布液	塗布液	厚み (nm)	シリカ粒径 (nm)	シリカ塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	スチールウール耐擦傷性	ペンコト耐擦傷性	積分反射率 (%)
実施例試料51	C	C	100	45	50	◎	◎	2.0
比較例試料13	C	A	100	15	50	×	×	1.9
比較例試料14	C	B	100	無し	—	×	×	1.7
実施例試料52	C	C	100	45	2	△	△	1.8
実施例試料53	C	D	100	45	5	○△	○△	1.8
実施例試料54	C	E	100	45	10	○	○	1.8
実施例試料55	C	F	100	45	30	○	○	1.9
実施例試料56	C	G	100	45	60	◎	◎	2.0
実施例試料57	C	H	100	45	80	◎	◎	2.1
実施例試料58	C	I	100	45	90	◎	◎	2.2
実施例試料59	C	J	100	45	100	◎	◎	2.2
実施例試料60	C	K	100	45	120	◎	◎	3.0(NG)
実施例試料61	C	L	100	45	150	◎	◎	3.3(NG)
比較例試料15	C	M	100	25	50	△×	△×	1.9
実施例試料62	C	N	100	30	50	○△	○△	1.9
実施例試料63	C	O	100	35	50	○	○	1.9
実施例試料64	C	P	100	40	50	◎	◎	2.0
実施例試料65	C	Q	100	50	50	◎	◎	2.0
実施例試料66	C	R	100	60	50	◎	◎	2.0
実施例試料67	C	S	100	70	50	◎	◎	2.1
実施例試料68	C	T	100	80	50	◎	◎	2.1
実施例試料69	C	U	100	90	50	◎	◎	2.2
実施例試料70	C	V	100	100	50	◎	◎	2.2
比較例試料16	C	W	100	120	50	◎	◎	3.3(NG)
比較例試料17	C	X	100	150	50	◎	◎	3.6(NG)
比較例試料18	C	Y	110	30	50	△×	△×	1.9
実施例試料71	C	Z	110	35	50	○△	○△	1.9
実施例試料72	C	α	110	45	50	◎	◎	2.0
実施例試料73	C	β	100	45	30	◎	◎	2.0
				15	20			
実施例試料74	C	γ	100	45(中空)	50	◎	◎	1.7
実施例試料75	C	ε	100	45(中空)	30	◎	◎	1.6
				15(中空)	20			

## 【0110】

表1～表3に示される結果より、以下のことが明らかである。

本発明で規定される平均粒径のシリカ微粒子を低屈折率層中に含有させることにより含フッ素ポリマーからなる低屈折率層でありながら、優れた耐擦傷性が得られ、低い反射率を備えた反射防止フィルムが得られる。

また、小サイズの粒径のシリカ微粒子を併用することにより耐擦傷性が更に向

上する。

また、シリカ微粒子を中空のシリカ微粒子に置き換えることにより、シリカ微粒子自体の屈折率を低減できるため、反射率の更なる低減を図ることができ、優れた反射防止フィルムが得られる。

### 【0 1 1 1】

#### [実施例 1-A]

PVAフィルムをヨウ素 2.0 g/l、ヨウ化カリウム 4.0 g/l の水溶液に 25℃にて 240 秒浸漬し、さらにホウ酸 10 g/l の水溶液に 25℃にて 60 秒浸漬後、特開 2002-86554 号公報に記載の図 2 の形態のテンター延伸機に導入し、5.3 倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し図 2 の如く屈曲させ、以降幅を一定に保った。80℃雰囲気乾燥させた後テンターから離脱した。左右のテンタークリップの搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、46°であった。ここで  $|L1-L2|$  は 0.7 m、 $W$  は 0.7 m であり、 $|L1-L2| = W$  の関係にあった。テンター出口における実質延伸方向  $A_x - C_x$  は、次工程へ送られるフィルムの中心線 22 に対し 45°傾斜していた。テンター出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかった。

さらに、PVA（（株）クラレ製 PVA-117H）3%水溶液を接着剤としてケン化処理した富士写真フィルム（株）製フジタック（セルローストリアセート、レターデーション値 3.0 nm）と貼り合わせ、さらに 80℃で乾燥して有効幅 650 mm の偏光板を得た。得られた偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し 45°傾斜していた。この偏光板の 550 nm における透過率は 43.7%、偏光度は 99.97%であった。さらに図 2 の如く 310×233 mm サイズに裁断したところ、91.5%の面積効率で辺に対し 45°吸収軸が傾斜した偏光板を得た。

次に、実施例 1 試料（鹸化処理済み）フィルムを上記偏光板と貼り合わせて防眩性反射防止付き偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

## 【0112】

## [実施例1-B]

1. 5規定、55℃のNaOH水溶液中に2分間浸漬したあと中和、水洗した、80 $\mu$ mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）と、実施例試料1の裏面鹼化済みトリアセチルセルロースフィルムに、ポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させ、延伸して作製した偏光子の両面を接着、保護して偏光板を作製した。このようにして作製した偏光板を、反射防止膜側が最表面となるように透過型TN液晶表示装置搭載のノートパソコンの液晶表示装置（偏光選択層を有する偏光分離フィルムである住友3M（株）製のD-BEFをバックライトと液晶セルとの間に有する）の視認側の偏光板と貼り代えたところ、背景の映りこみが極めて少なく、表示品位の非常に高い表示装置が得られた。

## 【0113】

## [実施例1-C]

実施例1試料を貼りつけた透過型TN液晶セルの視認側の偏光板の液晶セル側の保護フィルム、およびバックライト側の偏光板の液晶セル側の保護フィルムとして、ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償層を有する視野角拡大フィルム（ワイドビューフィルムSA-12B、富士写真フィルム（株）製）を用いたところ、明室でのコントラストに優れ、且つ上下左右の視野角が非常に広く、極めて視認性に優れ、表示品位の高い液晶表示装置が得られた。また、実施例試料51～75（防眩性ハードコート液C）は、出射角0°に対する30°の散乱光強度が0.06%であり、この光拡散性により、特に下方向の視野角アップ、左右方向の黄色味が改善され、非常に良好な液晶表示装置であった。比較として、該防眩性ハードコート液Cから、架橋ポリスチレン粒子、シリカ粒子を除去した以外、全く実施例試料51～75試料と同じく作製したフィルムでは、出射角0°に対する30°の散乱光強度が実質0%であり、下方向視野角アップ、黄色

味改善効果は全く得られなかった。

#### 【0114】

##### [実施例 1-D]

実施例 1 試料を、有機 EL 表示装置の表面のガラス板に粘着剤を介して貼り合わせたところ、ガラス表面での反射が抑えられ、視認性の高い表示装置が得られた。

#### 【0115】

##### [実施例 1-E]

実施例 1 試料を用いて、片面反射防止フィルム付き偏光板を作製し、偏光板の反射防止膜を有している側の反対面に  $\lambda/4$  板を張り合わせ、有機 EL 表示装置の表面のガラス板に貼り付けたところ、表面反射および、表面ガラスの内部からの反射がカットされ、極めて視認性の高い表示が得られた。

#### 【0116】

##### [実施例 1-F]

実施例 1-C において、実施例試料 51 のうち、防眩性ハードコート液 C を下記防眩性ハードコート液 D に変更し、防眩性ハードコート層の乾燥後の膜厚  $3.0 \mu\text{m}$  にした以外は同様にして試料を作成し、同様に評価したところ、下方向視野角アップ、左右方向の黄色味の改善がなされた。

(防眩性ハードコート用塗布液 D の調整)

市販ジルコニア含有 UV 硬化型ハードコート液 (デソライト Z 7 4 0 1 の溶剤組成変更品、J S R 社製、固形分濃度約 61%、固形分中  $\text{ZrO}_2$  含率約 70%、重合性モノマー、重合開始剤含有) 285 g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製) 85 g を混合し、更に、メチルイソブチルケトン 60 g、メチルエチルケトン 17 g で希釈した。更に、シランカップリング剤 KBM-5103 (信越化学 (株) 製) 28 g を混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1.61 であった。

さらにこの溶液に平均粒径  $3.0 \mu\text{m}$  の PMMA 粒子 (商品名: MX-300、綜研化学 (株) 製) の 30% メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散

機にて10000rpmで20分分散した分散液を35g加え、次いで、平均粒径1.5 $\mu$ mのシリカ粒子（商品名：シーホスタKE-P150、日本触媒（株）製）の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を90g加え、混合攪拌し、完成液とした。

上記混合液を孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Dを調製した。

【0117】

【発明の効果】

本発明の反射防止フィルムは、十分な反射防止性を有しながら耐傷性に優れている。更に、本発明の反射防止フィルムを備えたディスプレイ装置及び本発明の反射防止フィルムを用いた偏光板を備えたディスプレイ装置は、外光の映り込みや背景の映り込みが少なく、極めて視認性が高い。

【図面の簡単な説明】

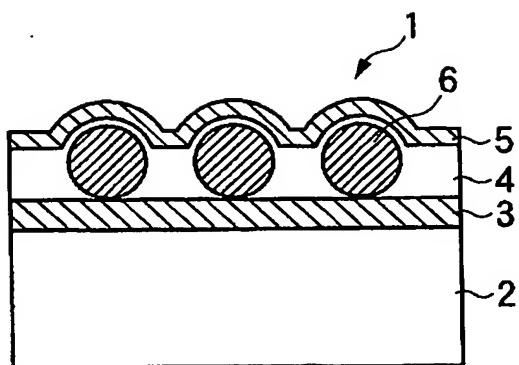
【図1】 防眩性反射防止フィルムの層構成を示す断面模式図である。

【符号の説明】

- 1 反射防止フィルム
- 2 透明支持体
- 3 ハードコート層
- 4 防眩性ハードコート層
- 5 低屈折率層
- 6 微粒子

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な反射防止性を有しながら耐傷性の向上した反射防止フィルム、この反射防止フィルムを用いた偏光板及びディスプレイ装置を提供する。

【解決手段】 透明支持体上に含フッ素ポリマーを含有する低屈折率層を最外層に有し、該低屈折率層中に、平均粒径が該低屈折率層の厚みの30%以上100%以下にある無機微粒子が少なくとも一種含有されている反射防止フィルム、この反射防止フィルムが偏光板における偏光子の2枚の保護フィルムのうち的一方に用いられている偏光板、そして上記反射防止フィルムまたは偏光板がディスプレイの最表面に用いられている画像表示装置。

【選択図】 なし



特願 2002-237043

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**